

フェーリング反応・銀鏡反応：アルデヒド・還元糖の検出反応

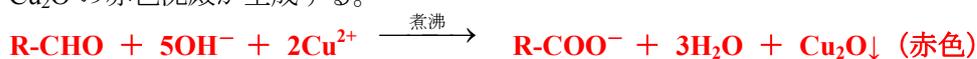
1. フェーリング反応

フェーリング溶液とは

硫酸銅五水和物 ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) 69.3g を水 1L に溶解した溶液 (A 液) と
酒石酸ナトリウムカリウム 346g と水酸化ナトリウム 100g を水 1L に溶解した溶液 (B 液)
を等量に混合した濃青色の溶液。A 液と B 液の混合は反応直前に行う。

反応の原理

フェーリング溶液にアルデヒド基をもつ試料化合物を加えて煮沸すると、
 Cu^{2+} を酸化剤、アルデヒド基を還元剤とする酸化還元反応が起こり、
 Cu_2O の赤色沈殿が生成する。



反応機構

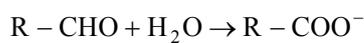
還元剤 (アルデヒド R-CHO) の半反応式



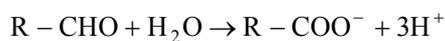
半反応式の作り方



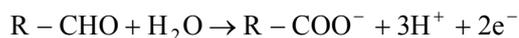
↓両辺の O の数を H_2O で等しくする。



↓両辺の H の数を H^+ で等しくする。

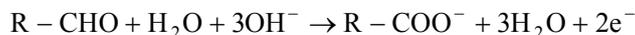


↓両辺の電荷を e^- で等しくする。

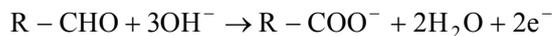


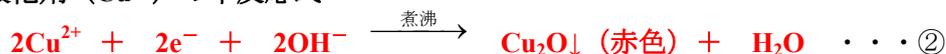
右辺に H^+ があることとルシャトリエの原理からわかるが、
酸性条件下では反応が進みにくい。よって、フェーリング反応は塩基性条件下で行う。
(銀鏡反応も、塩基性条件下で行う)

↓両辺に 3OH^- を加え、右辺の H^+ を消去する。

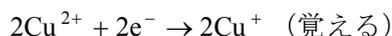


↓両辺を整理する。



酸化剤 (Cu^{2+}) の半反応式

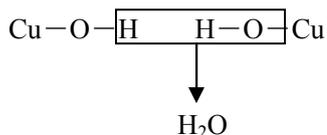
半反応式の作り方



↓ 塩基性条件下の反応だから、両辺に 2OH^{-} を加え、整理する。



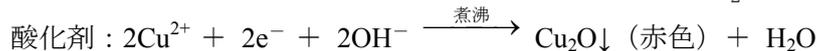
↓ CuOH を煮沸すると、脱水し Cu_2O の赤色沈殿が生成する。



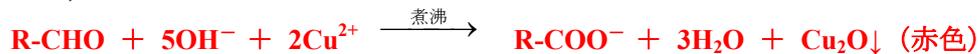
より、



酸化還元反応



より、



補足 1

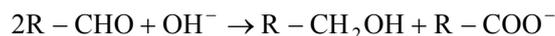
ホルムアルデヒドとの反応では、その強い還元力のため、銅が析出する (銅鏡)。

補足 2

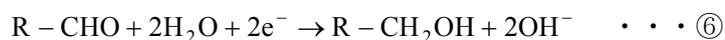
ベンズアルデヒドなど芳香族アルデヒドのフェーリング反応は陰性である。

ベンズアルデヒドなど芳香族アルデヒドは、強塩基性条件下では、カニッツァロ反応と呼ばれる自己酸化還元反応によりアルコールとカルボン酸になり易い。フェーリング反応は水酸化ナトリウムを塩基とする強塩基性条件下の反応であるため、ベンズアルデヒドなど芳香族アルデヒドのフェーリング反応は陰性である。尚、銀鏡反応はアンモニア性硝酸銀を使う弱塩基性条件下での反応であるので、銀鏡反応に対しては陽性である。

カニッツァロ反応 (カニッツァロ Cannizzaro は反応の発見者の名前)



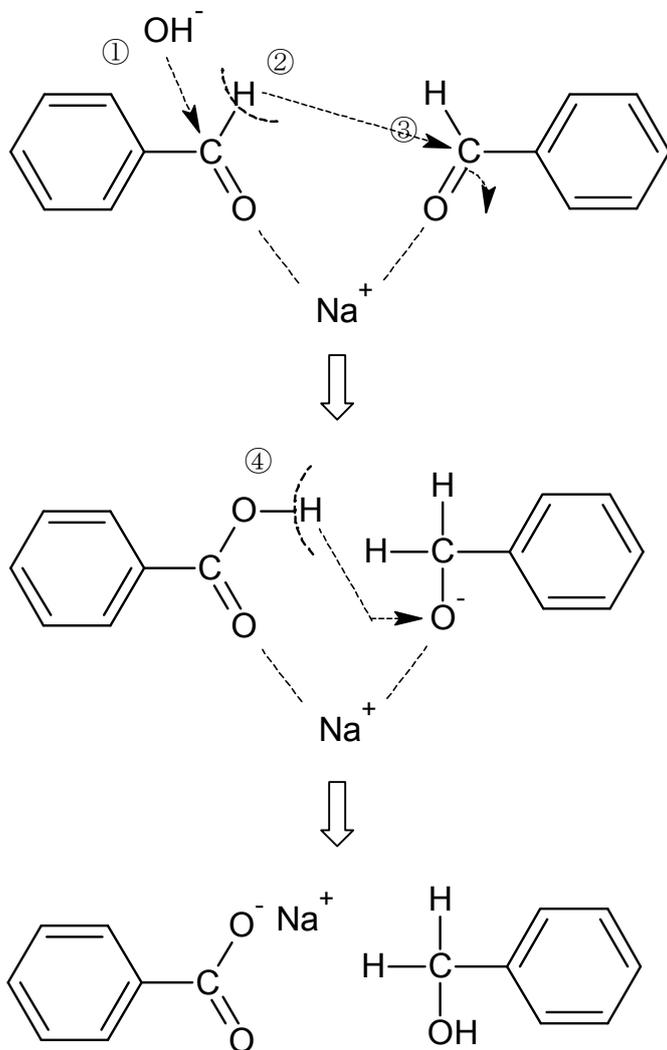
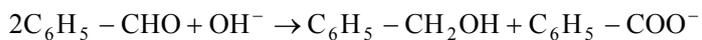
反応機構



⑤+⑥より、



ベンズアルデヒドのカニッツァロ反応



Na^+ など陽イオンは、2分子のベンズアルデヒドを並列させ、反応させやすくしている。

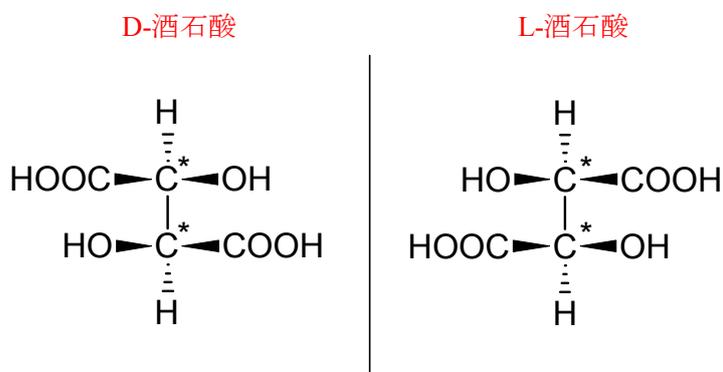
補足 3

ギ酸のフェーリング反応速度は極めて小さい。

ギ酸は Cu^{2+} と安定な錯体を形成するため、ギ酸のフェーリング反応速度は極めて小さい。
尚、 Ag^+ はギ酸と錯体を形成しないのでギ酸の銀鏡反応は陽性である。

補足 4

酒石酸の分類：D-酒石酸・L-酒石酸・メソ酒石酸



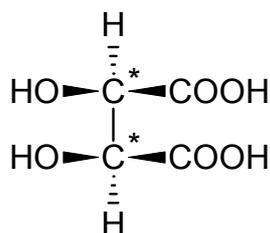
D-酒石酸と L-酒石酸は互いに鏡像異性体（エナンチオマー）である。

エナンチオマー：鏡像異性体の関係にある立体異性体

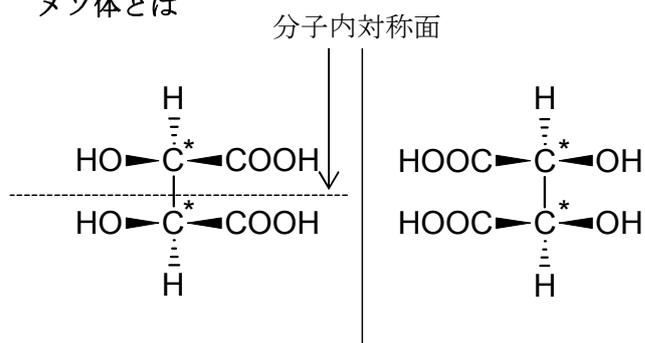


ジアステレオマー：鏡像異性体の関係にない立体異性体

メソ酒石酸



メソ体とは



左右のどちらか一方を半回転させると、もう一方の構造と一致する。

つまり、左右は同一構造である。

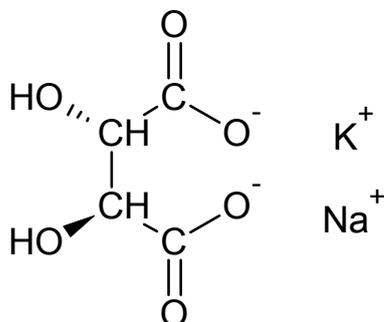
このような不斉炭素原子をもつにもかかわらず鏡像異性体がない化合物をメソ体という。

化合物がメソ体であるための条件は、

その化合物が不斉炭素原子を偶数個もち且つ分子内に対称面や対称中心をもつことである。

補足 5

酒石酸ナトリウムカリウムとそのはたらき



無色または青白色をした斜方晶で、通常 4 分子の結晶水を含み、化学式 $\text{KNaC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ で表される。水によく溶け (111g/L)、アルコールには難溶。やや塩辛く清涼感のある風味を持ち、EU では食品添加物として認められている。薬としては、下剤や利尿剤として用いられる。穏和な還元作用をもつため、銀の還元によるめっきを行うときの還元剤として用いられ、古くは板ガラスから鏡を作製する際に使用された。

フェーリング反応における酒石酸ナトリウムカリウムの役割

フェーリング反応は塩基性条件下で行うが、塩基性条件下では、 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ の青白色沈殿が生じてしまい、反応に必要な Cu^{2+} を安定に供給できなくなる。ところが、酒石酸イオンが同時に存在すると、酒石酸イオンの O^- や OH 基の O が配位座となって、 Cu^{2+} から安定な銅のキレート錯イオンが生成する。キレート錯イオンは、非常に安定なので、 Cu^{2+} と銅錯イオンの間の平衡は銅錯イオンに大きく片寄り、 Cu^{2+} は $\text{Cu}(\text{OH})_2$ の沈殿が生じないほど十分低濃度に保たれるとともに、反応で Cu^{2+} が消費されると、ルシャトリエの原理により、銅錯イオンから新たに Cu^{2+} が供給される。その結果、反応が安定に進む。

キレート錯体

配位座を複数もつ配位子が中心原子と配位結合し錯体をつくるとき、カニ (配位子) がハサミ (配位座) で中心金属をはさんだ構造をとるので、「カニのハサミ」を意味するギリシア語 **chelate** (キレート) から、キレート錯体と名付けられた。また、その配位子をキレーター (キレート剤) と呼ぶ。キレート錯体は非常に安定な錯体なので、キレーターは溶液から金属イオンを除く目的で使用されることが多い。

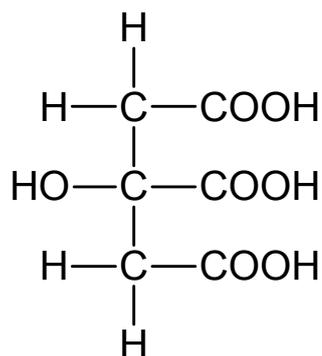
補足 6

ベネディクト反応

フェーリング反応と同じ原理であるが、
酒石酸イオンではなくクエン酸イオンによって銅錯イオンとするのが、
ベネディクト反応である。

ベネディクト溶液の成分：CuSO₄・クエン酸ナトリウム・Na₂CO₃

クエン酸



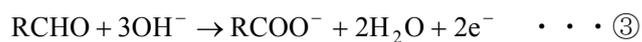
2. 銀鏡反応

反応式

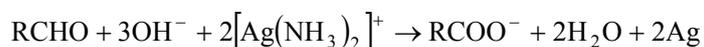


反応の原理

[Ag(NH₃)₂]⁺を酸化剤，アルデヒドを還元剤とする酸化還元反応である。



③+④×2 より，



補足

アンモニア性硝酸銀[Ag(NH₃)₂]NO₃を使う理由

反応は塩基性条件下で行うが，Ag⁺は塩基性下ではAg₂Oの褐色沈殿となってしまう。

そこで，安定な錯イオンであるジアンミン銀イオン[Ag(NH₃)₂]⁺を用い，

平衡の移動により，銀鏡反応に必要な銀イオンを安定に供給できるようにする。